



⑮ **BUNDESREPUBLIK  
DEUTSCHLAND**



**DEUTSCHES  
PATENT- UND  
MARKENAMT**

⑫ **Offenl gungsschrift**  
⑩ **DE 101 29 539 A 1**

⑤① Int. Cl.<sup>7</sup>:  
**C 08 J 5/18**  
C 08 L 1/02  
C 08 L 89/00  
C 08 J 5/06  
B 65 D 65/46

⑳ Aktenzeichen: 101 29 539.1  
㉔ Anmeldetag: 22. 6. 2001  
㉕ Offenlegungstag: 9. 1. 2003

**DE 101 29 539 A 1**

⑦① Anmelder:  
Kalle GmbH & Co. KG, 65203 Wiesbaden, DE

⑦④ Vertreter:  
Zounek, N., Dipl.-Ing., Pat.-Anw., 65203 Wiesbaden

⑦② Erfinder:  
Gord, Herbert, Dipl.-Ing., 55218 Ingelheim, DE;  
Hammer, Klaus-Dieter, Dr., 65207 Wiesbaden, DE;  
Neeff, Rainer, Dr., 65203 Wiesbaden, DE; Berghof,  
Klaus, Dipl.-Chem., 07407 Rudolstadt, DE; Eilers,  
Markus, Dipl.-Ing., 07407 Rudolstadt, DE; Taeger,  
Eberhard, Dr., 07646 Weißbach, DE; Bürger, Horst,  
Dr., 07407 Rudolstadt, DE

**Die folgenden Angaben sind den vom Anmelder eingereichten Unterlagen entnommen**

⑤④ Cellulosehaltige, eßbare Folie

⑤⑦ Die Erfindung betrifft eine für den Mitverzehr geeignete Verpackungsfolie für Nahrungsmittel, die Cellulose, mindestens ein Protein und mindestens einen Füllstoff enthält, wobei als Füllstoffe bevorzugt Kleie, gemahlene Naturfasern, Baumwoll-Linters, Chitosan, Guarkernmehl, Johannisbrotkernmehl oder mikrokristalline Cellulose eingesetzt werden. Die Folie wird hauptsächlich als künstliche Wursthülle verwendet.

**DE 101 29 539 A 1**

[0001] Die Erfindung betrifft eine zum Mitverzehr geeignete Verpackungsfolie für Nahrungsmittel, ein Verfahren zu ihrer Herstellung sowie ihre Verwendung.

5 [0002] Als Wurstdärme, die zum Mitverzehr geeignet oder bestimmt sind, wurden bisher vor allem Naturdärme (für Bockwürste vor allem Schafsaitlinge) und Kollagendärme eingesetzt. Bei einem eßbaren Kollagendarm vom Kaliber 21 bewegen sich die für die Kaubarkeit wichtigen mechanischen Eigenschaften in folgenden Bereichen:

Reißfestigkeit in Längsrichtung im trockenen Zustand: 20 bis 40 N/mm<sup>2</sup>

Reißfestigkeit in Längsrichtung im nassen Zustand: 5 bis 10 N/mm<sup>2</sup>

10 Reißdehnung in Längsrichtung in trockenem Zustand: 10 bis 30%

Reißdehnung in Längsrichtung in nassem Zustand: 10 bis 20%

Platzdruck in nassem Zustand: 18 bis 30 kPa

[0003] Wichtig ist also, daß die Reißfestigkeit im nassen Zustand geringer ist als im trockenen.

15 [0004] Aufgrund von Tierseuchen, wie BSE, bestehen jedoch starke Vorbehalte gegen Natur- und Kollagendärme. Die als Ersatz entwickelten eßbaren Würstchenhüllen auf Basis von Calciumalginat (DE-C 12 13 211) haben sich jedoch als technisch unzulänglich erwiesen. Durch Wechselwirkung mit dem Brät und der Lake wird das schwer lösliche Calciumalginat allmählich in das leichter lösliche Natriumalginat umgewandelt. Dadurch verlieren die Hüllen an Stabilität. Eßbare Därme auf Basis anderer natürlicher Polymere, wie vernetztem Casein, haben ebenfalls keine Verbreitung gefunden.

20 [0005] Bekannt sind auch bioabbaubare, gegebenenfalls sogar eßbare Formkörper aus einem thermoplastischen Gemisch, das als wesentliche Bestandteile native oder modifizierte Stärke und Protein enthält (WO 93/19125). Stärke und Protein werden durch ein Vernetzungsmittel, wie Formaldehyd, Glutaraldehyd oder Epichlorhydrin, miteinander verbunden. Das thermoplastische Gemisch kann daneben auch noch Weichmacher, Gleitmittel, Füllstoffe, antimikrobiell wirk-

25 same Mittel und/oder Farbstoffe enthalten, wie Glycerin, Glycerin-mono-, -di- oder -triacetat, Sorbit, Mannit, Ethylenglykol, Polyvinylalkohol, Methylcellulose, Diethylcitrat, Fettsäuren, Pflanzenöl, Mineralöl oder mikrokristalline Cellulose. Aus dem Gemisch lassen sich durch Tiefziehen, Spritzgießen, Blasformen oder ein ähnliches Verfahren Formkörper, beispielsweise Folien, Kapseln, Schalen, Flaschen, Rohre, herstellen. Für schlauchförmige Nahrungsmittelhüllen, insbesondere kochfeste Wursthüllen, ist das thermoplastische Gemisch jedoch wenig geeignet, denn Stärke löst sich in heißem Wasser zumindest teilweise. Für eine eßbare Wursthülle ist das Material außerdem zu zäh.

30 [0006] Bekannt ist auch die Herstellung von Fasern aus Proteinen. Sie lassen sich durch Auflösen der Proteine und Verspinnen der dabei entstehenden Lösung direkt in ein Koagulationsbad (Naßspinnverfahren) oder in einen klimatisierten Fallschacht (Trockenspinnverfahren; s. CH 232 342) erhalten.

35 [0007] Großtechnische Bedeutung hatte in der Vergangenheit das sogenannte <sup>®</sup>Lanital-Verfahren zur Herstellung von Proteinfasern aus Casein (GB 483 731; FR 813 427; US 2 297 397; US 2 338 916). In diesem Verfahren wird Casein, das wiederum durch Säurefällung aus Milch gewonnen wird, in verdünnter Natronlauge gelöst. Die Lösung wird dann in einem schwefelsauren wäßrigen Fällbad versponnen. Die dabei entstehenden Fasern oder Filamente werden anschließend in einem formaldehydhaltigen Bad gehärtet. Neben Casein lassen sich auch andere Proteine, beispielsweise Mais-, Erdnuß-, Sojabohnen-, Baumwollsaamen- oder Fischproteine, als Rohstoff einsetzen. Zur Härtung der Protein-Formkörper nach der Koagulation werden die durch Streckung orientierten Polypeptidketten vernetzt und damit fixiert. Als Vernetzungsmittel eignen sich neben Formaldehyd auch andere Aldehyde oder Dialdehyde, daneben auch Formamid und Aluminiumsulfat.

40 [0008] Bekannt ist schließlich auch ein Verfahren zur Herstellung konzentrierter Lösungen von fibrillären Proteinen in NMMO-Monohydrat und die Verwendung der Lösung zur Herstellung von Formkörpern (DE-A 198 41 649). Die in der Natur in großer Zahl vorkommenden und häufig einfach gewinnbaren globulären Proteine sind dafür jedoch nicht einsetzbar.

45 [0009] Kunstdarm auf Basis von Cellulose wiederum ist nicht kaubar und daher nicht zum Mitverzehr geeignet. Er läßt sich allerdings nach neueren Verfahren, wie dem Aminoxidverfahren, anders als bei dem früher üblichen Viskoseverfahren einfach und umweltfreundlich herstellen. Beim Aminoxidverfahren wird die Cellulose in einem Aminoxid, insbesondere in N-Methyl-morpholin-N-oxid (NMMO), gelöst, ohne daß sie dabei chemisch modifiziert wird. Die Aminoxid/Cellulose-Lösung läßt sich auf bekannten Vorrichtungen, beispielsweise mit Hilfe von Ringschlitzdüsen, verspinnen.

50 Nach Durchlaufen eines Luftspalts gelangt der extrudierte Formkörper in ein wäßriges Fällbad, in dem die Cellulose regeneriert wird. Solche Verfahren sind zahlreich beschrieben (US-A 4,246,221, DE-A 42 19 658, DE-A 42 44 609, DE-A 43 43 100, DE-A 44 26 966).

55 [0010] Die bisher als Ersatz für Natur- und Kollagendärme entwickelten Produkte haben die zu stellenden Anforderungen hinsichtlich der Kaubarkeit und/oder der toxikologischen Unbedenklichkeit nicht erfüllt. Die bisher bekannten Verfahren zur Verarbeitung von Proteinen sind zudem mit einer hohen Anzahl an Prozeßstufen verbunden, was technisch aufwendige und dementsprechend teure Anlagen erfordert.

60 [0011] Es bestand daher die Aufgabe, eine eßbare, d. h. eine zum Mitverzehr geeignete Verpackungsfolie für Nahrungsmittel zu schaffen, die physiologisch und toxikologisch unbedenklich, gut kaubar und dabei auch noch einfach und kostengünstig ohne große Umweltbelastung herstellbar ist. Die Rohstoffe dafür sollen einfach und preiswert verfügbar sein.

[0012] Überraschend wurde nunmehr gefunden, daß sich das Problem lösen läßt, wenn man eine Lösung von Cellulose in NMMO-Monohydrat mit Protein und Füllstoff versetzt. Es entsteht eine Mischung, die nach Extrusion und Regeneration zu einer eßbaren, d. h. in erster Linie kaubaren Folie führt. Die mechanischen Eigenschaften der Folie unterscheiden sich überraschend deutlich von denen einer reinen Cellulosefolie. Die Ursache ist vermutlich eine Unterbrechung der Wechselwirkungen der gestreckten Cellulosemoleküle ( $\beta$ -glucosidische Bindung) durch den Einbau der Proteinmoleküle und der Füllstoffpartikel.

65 [0013] Gegenstand der vorliegenden Anmeldung ist demgemäß eine für den Mitverzehr geeignete Verpackungsfolie für Nahrungsmittel, die dadurch gekennzeichnet ist, daß sie Cellulose, mindestens ein Protein und mindestens einen Füll-

stoff enthält. Die Folie ist bevorzugt eine nahtlose Schlauchfolie, die als Wursthülle eingesetzt werden kann.

[0014] Für die Herstellung der erfindungsgemäßen Folie wird vorzugsweise eine Cellulose mit einem Polymerisationsgrad DP (bestimmt nach der Cuoxam-Methode, daher auch als Cuoxam-DP bezeichnet) von etwa 300 bis 700, bevorzugt von etwa 400 bis 650, eingesetzt. Als besonders günstig hat sich ein Sulfitzellstoff mit einem Cuoxam-DP von etwa 520 bis 600 erwiesen. Anders als bei dem bekannten Viskoseverfahren wird der DP der Cellulose beim NMMO-Verfahren praktisch nicht herabgesetzt. Der Anteil der Cellulose beträgt allgemein 20 bis 70 Gew.-%, bevorzugt 30 bis 65 Gew.-%, jeweils bezogen auf das Trockengewicht der Folie.

[0015] Das Protein ist bevorzugt ein natürliches, globuläres Protein, insbesondere Casein (Milcheiweiß), Sojaprotein, Gluten (Weizenprotein), Zein (Maisprotein), Ardein (Erdnußprotein) oder Erbsenprotein. Prinzipiell geeignet ist jedes Protein, das zusammen mit der Cellulose in NMMO-Monohydrat löslich ist. Der Anteil des mindestens einen Proteins beträgt allgemein 5 bis 50 Gew.-%, bevorzugt 8 bis 45 Gew.-%, jeweils bezogen auf das Trockengewicht der Folie, d. h. das Gewicht der wasser- und glycerinfreien Folie.

[0016] Um die Wasserlöslichkeit des Proteins herabzusetzen oder aufzuheben, hat es sich als zweckmäßig erwiesen, das Protein vorher zu vernetzen. Das läßt sich beispielsweise erreichen durch Umsetzen des Proteins mit einem Aldehyd, Methylol, Epoxid und/oder Enzym. Die Begriffe "Aldehyd", "Methylol" usw. schließen dabei Verbindungen mit mehr als einer Carbaldehyd- bzw. Methylolgruppe ein. So sind Dimethylolethylenharnstoff und Dialdehyde, insbesondere Glyoxal, Malonaldehyd, Succinaldehyd und Glutaraldehyd, besonders geeignete Vernetzer. Die Vernetzung erfolgt üblicherweise in Gegenwart von Lewis-Säuren; die Temperatur bei der Umsetzung beträgt allgemein von 0 bis 160°C. Bei der Vernetzung reagieren nicht nur die freien Aminogruppen und die etwa vorhandenen Säureamidgruppen des Proteins, sondern auch die Iminogruppen der Peptidbindungen und Hydroxygruppen des Serins. Ein vernetzend wirkendes Enzym ist beispielsweise Transglutaminase. Der Anteil an Vernetzer(n) ist abhängig von dessen Art. Allgemein beträgt er 0,5 bis 5,0 Gew.-%, bevorzugt 1,0 bis 3,0 Gew.-%, jeweils bezogen auf das Gewicht des Proteins.

[0017] Eine Vernetzung kann auch nachträglich erfolgen. Beispielsweise kann in der letzten Kufe zusammen mit dem sekundären Weichmacher – das ist allgemein Glycerin – ein toxikologisch unbedenkliches Vernetzungsmittel auf die Folie aufgebracht werden. Bevorzugte Vernetzungsmittel sind Citral, Tannin, Zuckerdialdehyd, Dialdehyd-Stärke, Karamel und epoxidiertes Leinöl. Die Auftragsmenge wird so gesteuert, daß die Folie anschließend etwa 0,5 bis 5 Gew.-%, bezogen auf ihr Trockengewicht, an Vernetzungsmittel enthält. Die eigentliche Vernetzung erfolgt dann beim nachfolgenden Trocknen und beim Lagern der Folie.

[0018] Die Füllstoffe sollen sich in der NMMO-Spinnlösung möglichst wenig lösen. In NMMO unlösliche Füllstoffe können bereits der Maische hinzugefügt werden, bevor Wasser unter vermindertem Druck abdestilliert wird. Füllstoffe, die eine gewisse Löslichkeit in NMMO aufweisen, werden zweckmäßig erst unmittelbar vor der Extrusion mit der Spinnlösung vermischt. Falls erforderlich, kann die Löslichkeit der Füllstoffe in NMMO-Monohydrat durch Vorvernetzung reduziert werden. Wie die Proteine unterbrechen die Füllstoffe die Struktur der Cellulose. Sie vermindern die Dehnbarkeit der Folie ohne ihre Festigkeit zu beeinträchtigen. Besonders geeignete organische Füllstoffe sind Kleie, insbesondere Weizenkleie, gemahlene Naturfasern, insbesondere gemahlene Flachs-, Hanf- oder Baumwollfasern, Baumwoll-Linters, Chitosan, Guarkernmehl, Johannisbrotkernmehl, oder mikrokristalline Cellulose. Anstelle der organischen Füllstoffe oder zusätzlich dazu können auch feinteilige anorganische Füllstoffe zum Einsatz kommen. Beispiele dafür sind gemahlenes Calciumcarbonat oder pulverförmiges SiO<sub>2</sub>. Der Anteil an Füllstoff(en) beträgt allgemein 3 bis 60 Gew.-%, bevorzugt 4 bis 50 Gew.-%, jeweils bezogen auf das Trockengewicht der Folie.

[0019] Um gut kaubar zu sein, darf die Folie nicht sehr naßfest und auch nicht sehr zäh sein. Durch den Zusatz von hydrophilen Additive läßt sich die Kaubarkeit noch weiter verbessern. Die hydrophilen Additive sind in der NMMO-Spinnlösung ebenfalls löslich. Besonders geeignet sind Homopolysaccharide und Derivate davon (insbesondere Ester und Ether), wie Stärke, Stärkeacetat, Chitin, Chitosan oder Pektin; Heteropolysaccharide und Derivate davon, wie Carrageenan, Xanthan, Alginsäure und Alginate; schließlich auch toxikologisch unbedenkliche synthetische Polymere oder Copolymere, wie Polyvinylpyrrolidon, Polyvinylalkohol oder Polyethylenoxide. Der Anteil der hydrophilen Additive beträgt allgemein etwa 0,5 bis 15 Gew.-%, bevorzugt 1 bis 10 Gew.-%, jeweils bezogen auf das Gesamtgewicht der Folie.

[0020] Noch weiter modifiziert werden kann die Folie mit Hilfe von primären Weichmachern oder Gleitmitteln. Das sind beispielsweise Triglyceride, Wachse, wie Schellack, Kohlenwasserstoffe, wie eßbare Naturkautschuke, oder Paraffine.

[0021] Zweckmäßig enthält die Folie auch noch einen sekundären Weichmacher, insbesondere Glycerin. Der sekundäre Weichmacher wird, wie allgemein üblich, in einer Weichmacherkufe unmittelbar vor dem Trocknen der Folie zugeetzt.

[0022] Die erfindungsgemäße Folie zeigt naß eine Reißfestigkeit (in Längsrichtung) von 3 bis 12 N/mm<sup>2</sup>, bevorzugt von 4 bis 8 N/mm<sup>2</sup>. Im trockenen Zustand ist die Reißfestigkeit deutlich höher. Sie liegt dann bei etwa 15 bis 50 N/mm<sup>2</sup>, bevorzugt 20 bis 45 N/mm<sup>2</sup>. Die Reißdehnung in Längsrichtung beträgt im trockenen Zustand 12 bis 30%, im nassen Zustand etwa 10 bis 20%. Soll die Folie als Wursthülle verwendet werden, dann ist sie allgemein als nahtlose Schlauchfolie ausgeführt. Der Platzdruck der Schlauchfolie beträgt in der Regel etwa 15 bis 32 kPa.

[0023] Verfahren zur Herstellung von – nicht-eßbaren – Schlauchfolien mit Hilfe von NMMO/Wasser/Cellulose-Spinnlösungen, die gegebenenfalls auch modifizierende Zusätze in gelöster Form enthalten, sind dem Fachmann prinzipiell bekannt und beispielsweise in der WO 97/31970 beschrieben.

[0024] In dem Verfahren zur Herstellung der erfindungsgemäßen Hülle werden die Cellulose und das gegebenenfalls vorvernetzte Protein in wäßrigem NMMO gelöst, die Lösung mit dem Füllstoff vermischt und die dabei entstehende Suspension extrudiert. Zur Herstellung von nahtlosen Schlauchfolien wird die Suspension durch eine Ringdüse extrudiert. Die extrudierte Folie wird dann in ein Koagulationsbad (= Spinnbad) transportiert, das eine wäßrige NMMO-Lösung enthält (vorzugsweise eine etwa 15 gew.-%ige wäßrige NMMO-Lösung). Dabei ist jedoch zusätzlich zu beachten, daß die Folie im nassen Zustand mechanisch nur sehr gering belastbar ist. Die Vorrichtungen, die die Folie durch die einzelnen Herstellungsstufen (Spinnbäder, Waschkufen, Weichmacherkufe, Trockner usw.) bewegen, müssen daher besonders schonend arbeiten. Dazu ist es zweckmäßig, alle Umlenkwalzen in den einzelnen Bädern in feinsten Abstufungen ge-

# DE 101 29 539 A 1

trennt regelbar auszuführen und den Transport noch zusätzlich zu unterstützen, beispielsweise durch Transportbänder oder hydraulische Tragrohre. Nach Durchlaufen des Spinnbads wird die Folie noch durch Waschbäder geführt, in denen Reste von NMMO entfernt werden. Zweckmäßig wird die Folie anschließend noch durch eine Weichmacherkufe geführt, die Plastifiziermittel (vorzugsweise Glycerin) enthält. Aufgrund der geringen Stabilität der nassen Schlauchfolie kann die übliche Trocknung im aufgeblasenen Zustand nicht unmittelbar folgen. Erst wenn der Wassergehalt im aufgeblasenen Gelschlauch reduziert ist, erhöht sich die Stabilität so weit, daß die Endtrocknung im aufgeblasenen Zustand durchgeführt werden kann. Es hat sich daher als günstig erwiesen, die Schlauchfolie zunächst in unaufgeblasenem Zustand mit Heißluft vorzutrocknen. Die weitgehend entwässerte Schlauchfolie wird dann auf das vorgesehene Endkaliber aufgeblasen und mit Heißluft auf die vorbestimmte Endfeuchte getrocknet. Auf die Endtrocknung im aufgeblasenen Zustand kann nicht verzichtet werden. Durch die dabei erfolgende Längs- und Querverstreckung werden wesentliche Eigenschaften, wie Festigkeit und Kaliberkonstanz, erst eingestellt. Wenn sie den Trockner durchlaufen hat, wird die Schlauchfolie in der Regel aufgespult. Anschließend kann sie noch konfektioniert werden, beispielsweise durch Zuschneiden, Raffen oder ähnliches.

[0025] Im füllfertigen Zustand hat die erfindungsgemäße schlauchförmige Folie allgemein einen Feuchtigkeitsgehalt von 8 bis 20 Gew.-%, bevorzugt 10 bis 18 Gew.-%.

[0026] Verwendung findet die erfindungsgemäße schlauchförmige Folie vor allem als künstliche Würsthülle, insbesondere für Würstchen, Bratwürstchen und kleinkalibrige Brüh- sowie Kochwürste.

## Beispiel 1

[0027] 7,45 kg gemahlener Holzzellstoff wurde in 130 kg einer Lösung aus 60% NMMO und 40% Wasser angemaischt. Durch Zugabe von NaOH wurde ein pH-Wert von 11 eingestellt. Dieser Maische wurden 7,7 kg Feucht-Casein (40% Trockensubstanz) zugesetzt. Das Feucht-Casein wurde erhalten durch Säurefällung aus thermisch vorbehandelter (d. h. auf mehr als 70°C erhitzter) Magermilch. Zur Reduzierung der Wasserlöslichkeit wurde das Casein mit 3% Glutaraldehyd, bezogen auf das Gewicht des Gaseins, vernetzt. Als Stabilisator wurden zusätzlich 20 g Propylgallat zugesetzt (das Propylgallat verhindert eine Zersetzung des NMMO). Anschließend wurden 3,5 kg fein gemahlene Weizenkleie in die Maische eingerührt.

[0028] Unter Heizen und Rühren wurde dann bei einem Druck von 25 mbar bei steigender Temperatur Wasser abdestilliert, bis das Lösemittel aus etwa 87% NMMO und 13% Wasser bestand (entspricht dem NMMO-Monohydrat). Die Lösung wies dann einen Brechungsindex von 1,4887 auf und eine Nullscherviskosität von 2.910 Pas bei 85°C.

[0029] Die so hergestellte Spinnlösung wurde bei einer Temperatur von 90°C durch eine Ringspaltdüse mit einem Ringdurchmesser von 20 mm extrudiert. Der Folienschlauch passierte zunächst eine Luftstrecke von 10 cm Länge. Dabei wurde er faltenfrei gehalten durch sogenannte Stützluft, die in das Innere des Folienschlauches eingebracht wurde. In das Schlauchinnere wurde daneben als Innenfällbad eine laufend erneuerte, auf 5°C temperierte, 15%ige wäßrige NMMO-Lösung eingebracht. Das Außenfällbad bestand aus einer wäßrigen NMMO-Lösung der gleichen Zusammensetzung und Temperatur. Der Schlauch durchlief dann eine Fällbadstrecke von 3 m, wobei er nach Durchlaufen der halben Distanz umgelenkt wurde. Beim Verlassen der Spinnkufe war der Schlauch so weit querverstreckt, daß seine Flachbreite 30 mm betrug.

[0030] Lösung der gleichen Zusammensetzung und Temperatur. Der Schlauch durchlief dann eine Fällbadstrecke von 3 m, wobei er nach Durchlaufen der halben Distanz umgelenkt wurde. Beim Verlassen der Spinnkufe war der Schlauch so weit querverstreckt, daß seine Flachbreite 30 mm betrug.

[0031] Anschließend passierte der Schlauch 4 Waschkufen mit je 8 Umlenkwalzen oben und unten, einer Badtiefe von 2,5 m und einer Luftstrecke von 0,5 m. Am Ende der letzten Kufe wurde Wasser eingeleitet, das im Gegenstrom geführt wurde. Am Ausgang der 1. Kufe wurde der NMMO-Gehalt auf diese Weise bei 12 bis 16% gehalten. Die Temperatur stieg von einer Kufe zur nächsten bis auf 60 bis 70°C in der letzten Kufe. Zum Schluß wurde der Schlauch durch eine Weichmacherkufe geführt, die eine auf 60°C temperierte, 10%ige wäßrige Glycerinlösung enthielt. Beim Verlassen der Glycerinkufe betrug die Flachbreite des Schlauches noch 20 mm. Der Schlauch wurde dann in einem Düsentrockner im nicht aufgeblasenen Zustand waagrecht schwebend vorgetrocknet. Anschließend wurde er zwischen 2 Quetschwalzenpaaren im aufgeblasenen Zustand mit Heißluft getrocknet. Der Trockner wies mehrere Zonen mit abnehmender Temperatur auf. Die Zone am Eingang des Trockners hatte dabei eine Temperatur von 120°C, die am Ausgang von 80°C. Nach Durchlaufen des Trockners wurde der Folienschlauch auf einen Wassergehalt von 8 bis 12%, bezogen auf das Gesamtgewicht des Schlauches, angefeuchtet. Die mechanischen Eigenschaften des Schlauches sind in der nachfolgenden Tabelle zusammengestellt.

[0032] Der Schlauch wurde anschließend weiter angefeuchtet, bis er einen Wasseranteil von 16 bis 18%, bezogen auf sein Gesamtgewicht, aufwies und dann zu Raupen gerafft. Die Raupen wurden auf einer automatischen Füllmaschine (®FrankAMatic) mit Würstchenbrät gefüllt, gebrüht und geräuchert. Die Hülle war gut kaubar und zerkleinerbar.

## Beispiel 2

[0033] Beispiel 1 wurde wiederholt mit der Abweichung, daß die Weichmacherkufe nunmehr neben Glycerin auch noch ein Vernetzungsmittel (Dialdehyd-Stärke) enthielt. Die Vernetzung fand während des Trocknens statt. Die anschließende Konfektionierung und Verarbeitung erfolgte wie im Beispiel 1 beschrieben.

## Beispiel 3

[0034] 7,45 kg gemahlener Holzzellstoff wurde in 130 kg einer 60%igen wäßrigen NMMO-Lösung angemaischt. Durch Zugabe von NaOH wurde ein pH-Wert von 11 eingestellt. Dieser Maische wurden 3,3 kg an handelsüblichem Zein zugegeben. Als Stabilisator wurden zusätzlich 20 g Propylgallat zugesetzt. Anschließend wurden 5,3 kg feinge-

# DE 101 29 539 A 1

mahlene Weizenkleie mit der Maische vermischt.

[0035] Die weiteren Verfahrensschritte waren wie im Beispiel 1 beschrieben.

## Beispiel 4

[0036] 5,3 kg gemahlener Holzzellstoff wurden in 130 kg einer 60%igen wäßrigen NMMO-Lösung angemaischt. Durch Zugabe von NaOH wurde ein pH-Wert von 11 eingestellt. Zu dieser Maische wurden dann 2,2 kg an handelsüblichem Zein zugegeben. Als Füllstoff wurden 3 kg fein gemahlene Weizenkleie in die Maische eingerührt. Als Stabilisator wurden zusätzlich 20 g Propylgallat hinzugefügt.

[0037] Unter Heizen und Rühren wurden dann bei einem Druck von 25 mbar mit steigender Temperatur Wasser abdestilliert bis das Lösemittel zu 87% aus NMMO bestand (entspricht dem NMMO-Monohydrat). Die Lösung wies einen Brechungsindex von 1,4850 und eine Nullscherviskosität von 1.090 Pas bei 85°C auf.

[0038] Die weiteren Schritte zur Herstellung des Folienschlauchs waren wie im Beispiel 1.

## Beispiel 5

[0039] 6,3 kg gemahlener Holzzellstoff wurden in 130 kg einer 60%igen wäßrigen NMMO-Lösung angemaischt. Durch Zugabe von NaOH wurde ein pH-Wert von 11 eingestellt. Dieser Maische wurden 2,2 kg an handelsüblichem Zein zugesetzt. Als Füllstoff wurden 2,0 kg Baumwoll-Kurzfaser, die mit Citronensäure vorvernetzt waren, zugegeben. Darüber hinaus wurden 20 g Propylgallat als Stabilisator hinzugefügt.

[0040] Unter Heizen und Rühren wurde dann bei einem Druck von 25 mbar mit steigender Temperatur Wasser abdestilliert bis der Anteil an NMMO im Lösemittel bei 87% lag (entspricht dem NMMO-Monohydrat). Die Lösung wies einen Brechungsindex von 1.4840 und eine Nullscherviskosität von 1.450 Pas bei 85°C auf.

[0041] Das Verspinnen, Waschen, Trocknen, Konfektionieren und Verarbeiten erfolgte wiederum wie im Beispiel 1 beschrieben.

## Beispiel 6

[0042] 6,3 kg gemahlener Holzzellstoff wurden in 130 kg einer 60%igen wäßrigen NMMO-Lösung angemaischt. Durch Zugabe von NaOH wurde ein pH-Wert von 11 eingestellt. Dieser Maische wurden 2,2 kg an handelsüblichem Zein zugesetzt. Als Füllstoffe wurden jeweils 1 kg an Baumwoll-Kurzfaser und an gemahlener Weizenkleie in die Maische eingerührt. Als Stabilisator wurden zusätzlich 20 g Propylgallat zugegeben.

[0043] Unter Heizen und Rühren wurde dann bei einem Druck von 25 mbar bei steigender Temperatur Wasser abdestilliert bis der Anteil an NMMO im Lösemittel bei 87% lag. Die Lösung wies einen Brechungsindex von 1,4860 und eine Nullscherviskosität von 1.520 Pas bei 85°C auf.

[0044] Das Verspinnen, Waschen, Trocknen, Konfektionieren und Verarbeiten erfolgte wie im Beispiel 1 beschrieben.

## Beispiel 7

[0045] 6,3 kg gemahlener Holzzellstoff wurden in 130 kg einer 60%igen wäßrigen NMMO-Lösung angemaischt. Durch Zugabe von NaOH wurde der pH-Wert auf 11 eingestellt. Der Maische wurden dann 3,8 kg an handelsüblichem Ardein (= Erdnuß-Protein) zugegeben. Zusätzlich wurden 1,0 kg fein gemahlene Weizenkleie und 0,5 kg native Kartoffelstärke zugemischt. Als Stabilisator wurden zusätzlich 20 g Propylgallat zugesetzt.

[0046] Unter Heizen und Rühren wurde dann bei einem Druck von 25 mbar bei steigender Temperatur Wasser abdestilliert bis der Anteil an NMMO im Lösemittel bei 87% lag. Die Lösung wies einen Brechungsindex von 1.4870 und eine Nullscherviskosität von 1.830 Pas bei 85°C auf.

[0047] Das Verspinnen, Waschen, Trocknen, Konfektionieren und Verarbeiten erfolgte wie im Beispiel 1 beschrieben.

## Beispiel 8

[0048] 5,1 kg gemahlener Holzzellstoff wurde in 136 kg einer 60%igen wäßrigen NMMO-Lösung angemaischt. Durch Zugabe von NaOH wurde dann ein pH-Wert von 11 eingestellt. Zu dieser Maische wurden dann 1,3 kg Trockencasein gegeben. Zur Reduzierung der Wasserlöslichkeit war das Casein mit Hilfe von 0,03% Transglutaminase und 4% Glutaraldehyd, jeweils bezogen auf das Gewicht des Caseins, vorvernetzt worden. Als Füllstoff wurden 6 kg fein gemahlene Weizenkleie in die Maische eingerührt. Zusätzlich wurden 20 g Propylgallat als Stabilisator hinzugefügt.

[0049] Unter Heizen und Rühren wurde dann bei einem Druck von 25 mbar mit steigender Temperatur Wasser abdestilliert, bis der NMMO-Anteil im Lösemittel 87% betrug (entspricht dem NMMO-Monohydrat). Die Lösung wies einen Brechungsindex von 1,4883 und eine Nullscherviskosität von 1.300 Pas bei 85°C auf. Das Verspinnen, Waschen, Trocknen, Konfektionieren und Verarbeiten erfolgte dann wie im Beispiel 1 beschrieben.

# DE 101 29 539 A 1

Tabelle

Beispiel	Reißfestigkeit / längs [N/mm <sup>2</sup> ]		Dehnung / längs [%]	
	trocken	naß	trocken	naß
Vergleich* Kollagen	31	6	13	16
1	15	4	20	12
2	17	6	18	18
2	16	7	22	20
4	15	4	13	9
5	22	8	18	15
6	33	7	15	14
7	15	4	19	18
8	16	7	21	14

## Patentansprüche

1. Für den Mitverzehr geeignete Verpackungsfolie für Nahrungsmittel, **dadurch gekennzeichnet** ist, daß sie Cellulose, mindestens ein Protein und mindestens einen Füllstoff enthält.
2. Verpackungsfolie gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die Cellulose einen Polymerisationsgrad DP (bestimmt nach der Cuoxam-Methode) von etwa 300 bis 700, bevorzugt von etwa 400 bis 650, aufweist.
3. Verpackungsfolie gemäß Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß der Anteil an Cellulose 20 bis 70 Gew.-%, bevorzugt 30 bis 65 Gew.-%, beträgt, jeweils bezogen das Trockengewicht der Folie.
4. Verpackungsfolie gemäß einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß das Protein ein natürliches, globuläres Protein, bevorzugt Casein, Sojaprotein, Gluten, Zein, Ardein oder Erbsenprotein, ist.
5. Verpackungsfolie gemäß einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß der Anteil des mindestens einen Proteins 5 bis 50 Gew.-%, bevorzugt 8 bis 45 Gew.-%, beträgt, jeweils bezogen auf das Trockengewicht der Folie.
6. Verpackungsfolie gemäß einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, daß das Protein vorvernetzt ist.
7. Verpackungsfolie gemäß Anspruch 6, dadurch gekennzeichnet, daß die Vorvernetzung des Protein durch Umsetzen mit einem Aldehyd, Methylol, Epoxid und/oder Enzym erfolgt.
8. Verpackungsfolie gemäß Anspruch 7, dadurch gekennzeichnet, daß der Anteil an Vernetzer(n) 0,5 bis 5,0 Gew.-%, bevorzugt 1,0 bis 3,0 Gew.-%, beträgt, jeweils bezogen auf das Gewicht des Proteins.
9. Verpackungsfolie gemäß einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 8, dadurch gekennzeichnet, daß der Füllstoff ein organischer Füllstoff ist, bevorzugt Kleie, gemahlene Naturfasern, Baumwoll-Linters, Chitosan, Guarkernmehl, Johannisbrotkernmehl oder mikrokristalline Cellulose.
10. Verpackungsfolie gemäß einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 8, dadurch gekennzeichnet, daß der Füllstoff ein anorganischer Füllstoff ist, bevorzugt gemahlene Calciumcarbonat oder pulverförmiges SiO<sub>2</sub>.
11. Verpackungsfolie gemäß einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 10, dadurch gekennzeichnet, daß der Anteil an Füllstoff(en) 3 bis 60 Gew.-%, bevorzugt 4 bis 50 Gew.-%, beträgt, jeweils bezogen auf das Trockengewicht der Folie.
12. Verpackungsfolie gemäß einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 11, dadurch gekennzeichnet, daß sie ein hydrophiles Additiv enthält, das in der Spinnlösung löslich ist.
13. Verpackungsfolie gemäß Anspruch 12, dadurch gekennzeichnet, daß das hydrophile Additiv ein Homopolysaccharid oder ein Derivat davon, bevorzugt Stärke, Stärkeacetat, Chitin, Chitosan oder Pektin, ein Heteropolysaccharid oder ein Derivat davon, bevorzugt Carrageenan, Xanthan, Alginsäure oder Alginate, ein toxikologisch unbedenkliches synthetisches Polymer oder Copolymer, bevorzugt Polyvinylpyrrolidon, Polyvinylalkohol oder ein Polyethylenoxid, ist.
14. Verpackungsfolie gemäß Anspruch 12 oder 13, dadurch gekennzeichnet, daß der Anteil an hydrophilen Additiv(en) 0,5 bis 15 Gew.-%, bevorzugt 1 bis 10 Gew.-%, beträgt, jeweils bezogen auf das Trockengewicht der Folie.
15. Verpackungsfolie gemäß einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 14, dadurch gekennzeichnet, daß sie einen

# DE 101 29 539 A 1

primären Weichmacher und/oder ein Gleitmittel enthält.

16. Verpackungsfolie gemäß einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 15, dadurch gekennzeichnet, daß sie naß eine Reißfestigkeit von 3 bis 12 N/mm<sup>2</sup>, bevorzugt von 4 bis 8 N/mm<sup>2</sup>, trocken eine Reißfestigkeit von etwa 15 bis 50 N/mm<sup>2</sup>, bevorzugt 20 bis 45 N/mm<sup>2</sup>, aufweist.

17. Verpackungsfolie gemäß einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 16, dadurch gekennzeichnet, daß sie die Form eines nahtlosen Schlauches hat. 5

18. Verwendung der Verpackungsfolie gemäß einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 17 als künstliche Wursthülle, bevorzugt für Würstchen, Bratwürstchen und kleinkalibrige Brüh- und Kochwürste.

10

15

20

25

30

35

40

45

50

55

60

65

- Leerseite -

**THIS PAGE BLANK (USPTO)**